

University of Groningen

The reactivity of rare-earth metallocenes towards alkynes

Quiroga Norambuena, Victor

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2006

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Quiroga Norambuena, V. (2006). *The reactivity of rare-earth metallocenes towards alkynes: mechanism and synthetic applications*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

Een katalysator is een stof die een chemische reactie versnelt, zonder zelf verbruikt te worden. Een gewenst eindproduct kan met de juiste katalysator niet alleen heel snel gemaakt worden vanuit een bepaalde grondstof of grondstoffen, maar ook heel selectief. Omdat katalytische processen in het algemeen schoner zijn dan gewone chemische reacties, worden zij in de chemische industrie op grote schaal gebruikt voor de productie van bijvoorbeeld kunststoffen, margarine, benzine, geneesmiddelen en kleurstoffen. Verreweg het grootste deel van de vloeibare brandstoffen en 80% van alle chemische producten worden tegenwoordig geproduceerd met behulp van katalytische processen. Economische overwegingen, hogere kwaliteitseisen en een strengere milieuwetgeving zorgen ervoor dat de chemische industrie in toenemende mate op zoek is naar schone processen die zo weinig mogelijk bijproducten opleveren en zo efficiënt mogelijk gebruik maken van de grondstoffen.

Katalytische systemen bestaan uit een katalysator, de stof die omgezet wordt (het substraat) en het medium waarin de katalytische reactie plaatsvindt. Zij kunnen uit één of meerdere fysische fasen bestaan en worden dan respectievelijk homogeen of heterogeen genoemd. Hoewel katalytische processen vaak transformaties van organische moleculen betreffen, is de katalyse een multidisciplinaire wetenschap die zich vooral buiten de organische chemie heeft ontwikkeld (uitgezonderd de zuur-base katalyse en de katalyse met behulp van organische katalysatoren). Dit is deels te wijten aan het feit dat industrieel relevante katalytische processen vaak relatief simpele organische moleculen produceren (bulkchemicaliën) met behulp van complexe katalytische anorganische systemen, terwijl de moderne organische chemie meer gericht is op de synthese van complexe organische moleculen (fijnchemicaliën). Bovendien vereist de synthese van homogene en heterogene anorganische katalysatoren kennis van de anorganische chemie, de organometaalchemie, de oppervlakte-chemie en de spectroscopie. Andere belangrijke deelgebieden van de katalyse zijn de biokatalyse die betrekking heeft op biologische katalysatoren (enzymen) en de procestechnologie die de industriële toepassing van katalysatoren mogelijk maakt.

Diverse belangrijke katalytische processen in de industrie zijn gebaseerd op organometaal-katalysatoren. De belangrijkste voorbeelden zijn de synthese van polyethyleen en polypropyleen met behulp van Ziegler-Natta katalysatoren en de hydroformylering van alkenen met behulp van kobalt en rhodium metaalcomplexen. Ook op kleinere schaal worden vele organometaal-katalysatoren gebruikt om een grote verscheidenheid aan moleculen te maken die zowel van industrieel als van academisch belang zijn. Hiervan vormen de enantioselectieve organische transformaties met behulp van chirale metaalkatalysatoren een belangrijke groep die de laatste jaren veel aandacht krijgt. Hoewel het katalytische onderzoek in het begin empirisch van aard was, is de kennis van de organometaalchemie en coördinatiechemie de laatste jaren zodanig toegenomen, dat steeds meer homogene organometaal-katalysatoren ontwikkeld kunnen worden door middel van rationeel ontwerp en kennis van het reactiemechanisme. Desalniettemin, worden nog veel belangrijke katalytische processen nog onvoldoende begrepen en zijn er nog genoeg mogelijkheden om meer katalytische processen te ontdekken en/of te ontwikkelen.

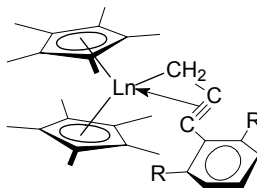
Chemische reacties waar een binding tussen twee koolstofatomen gevormd wordt, spelen een belangrijke rol in de synthese van organische verbindingen die zowel academisch als industrieel relevant zijn. Katalysatoren die bestaan uit vroege overgangsmetalen en groep 3 metalen en lanthaniden zijn zeer actief gebleken voor dit type reacties. Ondanks hun hoge katalytische activiteit, zijn deze katalysatoren beperkt toepasbaar, omdat de aanwezigheid van heteroatoom-bevattende functionele groepen dikwijls leidt tot inhibitie of zelfs deactivering van de katalysator. Omdat metaalcomplexen van groep 3 en lanthanide metalen kinetisch labieler zijn dan die van vroege overgangsmetalen, biedt de toepassing van katalysatoren die bestaan uit deze eerstgenoemde groep metalen in principe de mogelijkheid om katalytische processen te ontwikkelen die niet alleen een hoge katalytische activiteit en efficiëntie vertonen voor C-C koppelingsreacties, maar ook bestand zijn tegen de aanwezigheid van Lewis basische functionele groepen.

In vergelijking met andere metalen is de organometaalchemie van de groep 3 en lanthanide elementen relatief laat ontwikkeld. Dit is gedeeltelijk het gevolg van het feit dat deze verbindingen zeer zuurstof en watergevoelig zijn en dat de experimentele en analytische technieken die het mogelijk maken om deze verbindingen te synthetiseren en te karakteriseren relatief laat voorhanden waren. Een andere mogelijke reden is de aanvankelijk wijdverbreide overtuiging dat groep 3 en lanthanide elementen slechts driewaardige analogen waren van de meer bekende groep 1 en groep 2 elementen. In de jaren tachtig kwam men echter tot de ontdekking dat de organometaalverbindingen van groep 3 en lanthanide elementen zeer interessante chemische

en fysische eigenschappen vertonen die sterk verschillen van gelijksoortige verbindingen op basis van andere metalen. De organometaalchemie van groep 3 en lanthanide elementen is met name sterk ontwikkeld door complexen die het pentamethylcyclopentadienyl ligand, afgekort Cp* (Cp* = $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$), bevatten. Omdat de complexen van groep 3 en lanthanide metalen van het type Cp*₂LnR (Ln = groep 3 metaal of lanthanide metaal; R = alkyl of hydride groep) een hoge katalytische activiteit vertonen in C-C en C-X (X = heteroatoom) koppelingsreacties van alkenen (zoals polymerisatie, oligomerisatie, hydrogenering, hydrosilylering, hydroaminering, hydrophosphinering en hydroborering), is tamelijk veel onderzoek naar hun gedrag verricht in de laatste twintig jaar en heeft men vast kunnen stellen dat zij relatief makkelijk C-H en C-X (X = N, S, O) bindingen kunnen activeren. De combinatie van C-H activering en C-C koppeling biedt bovendien de mogelijkheid om selectieve katalytische processen te ontwikkelen die geen bijproducten opleveren. Een inleiding in de eigenschappen en het gedrag van deze groep verbindingen is gegeven in **hoofdstuk 1**.

In dit proefschrift zijn twee C-C koppelingsreacties van alkynen bestudeerd die door Cp*₂LnR complexen worden gekatalyseerd, namelijk de cyclodimerisatie van 1-methylalk-2-yne en de dimerisatie van 1-alkynen. In vergelijking tot de katalytische reacties van alkenen, is over de toepassing van Cp*₂LnR complexen in de katalytische reacties van alkynen veel minder bekend. Het doel van dit onderzoek was tweeledig en bestond in de eerste plaats uit het bestuderen van het reactiemechanisme van beide bovenstaande alkyn transformaties. Een beter begrip van het reactiemechanisme heeft ertoe bijgedragen dat nieuwe katalytische processen ontwikkeld konden worden. Zo is gebleken dat de katalysator van de oligomerisatie van 1-methylalk-2-yne de aanwezigheid van aromatische groepen tolereert, terwijl de katalysator van de oligomerisatie van 1-alkynen ook bestand is tegen de aanwezigheid van functionele groepen die N, S en O atomen bevatten. Vervolgens is bestudeerd of deze processen toegepast konden worden in de synthese van nieuwe materialen met interessante eigenschappen.

Figuur 8-1. De moleculaire structuur van de propargyl/allenyl derivaten (Ln = La, Y; R = H, Me, ⁱPr).

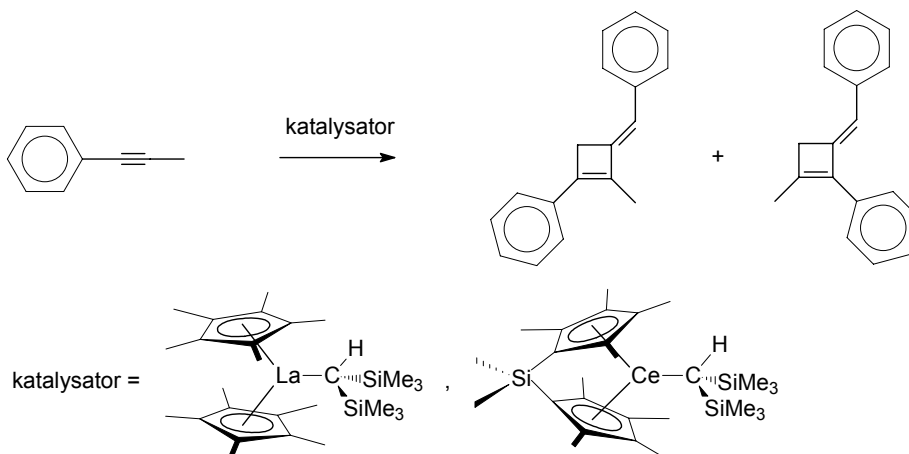


In **hoofdstuk 2** wordt de synthese, structuur en de reactiviteit beschreven van propargyl/allenyl derivaten van Cp*₂LnR complexen. In tegenstelling tot hydride, alkyl and allyl derivaten, behoren de propargyl/allenyl derivaten tot een klasse verbindingen van de groep 3 en lanthanide metallocenen waar weinig over bekend is. Zij zijn voorgesteld als een intermediair in de katalytische cyclodimerisatie van 1-methylalk-2-yne met kleine alkyl groepen CH₃CCR' (R' = CH₃, CH₂CH₃ en CH₂CH₂CH₃). Propargyl/allenyl derivaten Cp*₂LnCH₂CCAr (Ar = C₆H₅, C₆H₄Me-2, C₆H₃Me₂-2,6, C₆H₃ⁱPr₂-2,6, C₆F₅) werden gesynthesiseerd via reacties van hydride and alkyl derivaten Cp*₂LnR met 1-methylalk-2-yne CH₃CCAr. Spectroscopische en structurele analyse van deze verbindingen heeft aangetoond dat zij een drievoudig onverzadigde koolstof-koolstof binding bezitten die redelijk sterk aan het metaal centrum coördineert (Figuur 8-1). Deze interne binding zorgt ervoor dat de stabiliteit van deze complexen hoog is en de katalytische activiteit beperkt is. Zo werden geen katalytische C-C koppelingsreacties waargenomen met alkenen en alkynen die grote substituenten bezitten. Alkynen met relatief kleine substituenten CH₃CCAr (Ar = C₆H₅, C₆H₄Me-2) konden daarentegen wel katalytisch omgezet worden onder vorming van onverzadigde cyclodimeren (Figuur 8-2).

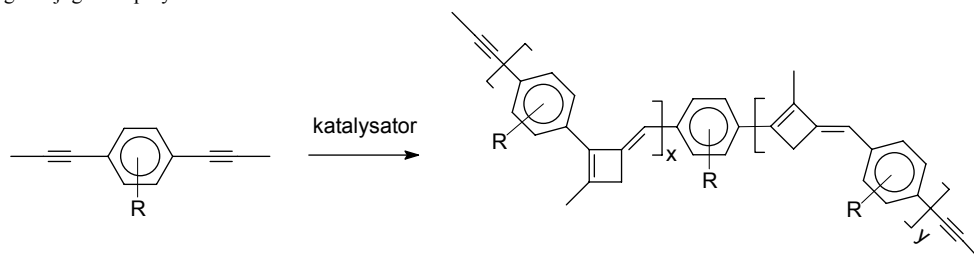
In **hoofdstuk 3** wordt de katalytische cyclodimerisatie van 1-methylalk-2-yne met aromatische groepen CH₃CCAr (Ar = C₆H₅, C₆H₄Me-2) beschreven. De katalytische activiteit en selectiviteit van dit proces is bestudeerd door verschillende factoren te variëren, zoals het metaal, het ligand, het substraat en de reactieomstandigheden. Een kinetische studie en de spectroscopische identificatie van reactie-intermediären en reactieproducten heeft ervoor gezorgd dat het mechanisme van dit katalytisch proces nu goed begrepen wordt. Helaas is dit katalytisch proces moeilijk toepasbaar, omdat de katalytische activiteit laag, de katalytische regioselectiviteit niet optimaal en het hoofdproduct moeilijk te isoleren is. Desalniettemin, is de katalytische cyclodimerisatie toegepast in de synthese van nieuwe (cross-)geconjugeerde polymeren, omdat het hoofdproduct tot een zeldzame groep van organische moleculen behoort die moeilijk te maken is via andere synthetische

routes (Figuur 8-3). Deze materialen zijn spectroscopisch gekarakteriseerd, maar meer onderzoek is nodig om hun potentieel kenbaar te maken.

Figuur 8-2. De katalytische cyclodimerisatie van 1-phenyl-1-propyn.



Figuur 8-3. De toepassing van de katalytische cyclodimerisatie van 1-phenyl-1-propyn in de synthese van nieuwe geconjugeerde polymeren.

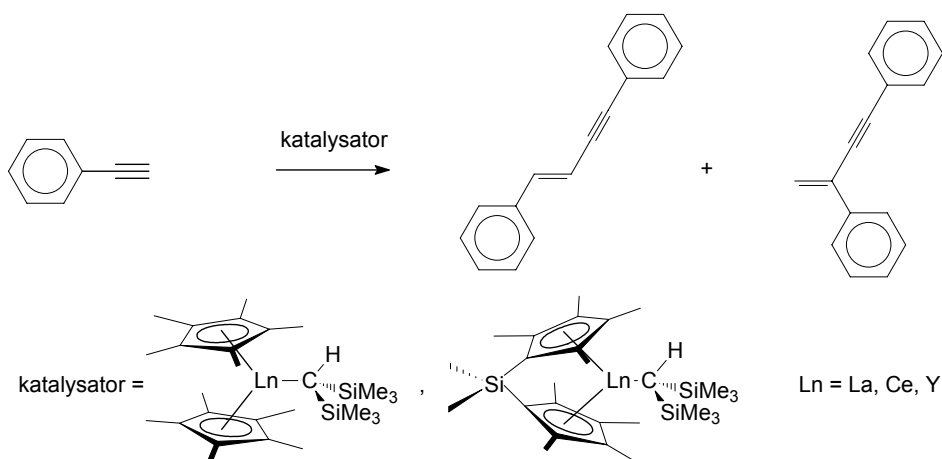


De katalytische lineaire dimerisatie van phenylacetyleen in aanwezigheid van Cp^*_2LnR complexen wordt besproken in **hoofdstuk 4** (Figuur 8-4). De katalytische activiteit en selectiviteit van dit proces is bestudeerd door het metaal, het ligand en de reactie-omstandigheden te veranderen. Ook in dit geval heeft een kinetische studie en de spectroscopische identificatie van reactie-intermediären en reactie-producten ervoor gezorgd dat het mechanisme van dit katalytisch proces nu goed begrepen wordt. Deze kennis draagt ertoe bij dat substraat-effecten op de katalytische activiteit en selectiviteit ook beter kunnen worden begrepen. Het onderzoek dat in **hoofdstuk 5** wordt beschreven was erop gericht om het bereik van substraten in de katalytische lineaire dimerisatie van 1-alkynen uit te breiden naar aromatische substraten met een functionele groep, zodat dit katalytisch proces toegepast zou kunnen worden in de synthese van nieuwe geconjugeerde polymeren. Uit deze studie is gebleken dat alle bestudeerde (hetero)aromatische 1-alkynen snel en efficiënt omgezet kunnen worden in *trans*-but-1-en-3-yne. Reacties die dikwijls leiden tot inhibitie of deactivering van de katalysator bleken kinetisch niet competitief met de katalytische reacties. De butenynen behoren tot een klasse van organische moleculen die veelvuldig toegepast worden in de organische synthese om bijvoorbeeld biologisch-actieve stoffen te maken, maar ook materialen met interessante optoelectronische eigenschappen.

Door gebruik te maken van bifunctionele substraten is de katalytische lineaire dimerisatie van (hetero)aromatische 1-alkynen toegepast in de synthese van nieuwe geconjugeerde polymeren (Figuur 8-5). Dit onderzoek wordt beschreven in **hoofdstuk 6** waar de reactie-condities en het type monomeer werden onderzocht

waarmee goed gedefinieerde, geconjugeerde polymeren kunnen worden gemaakt. De synthese en karakterisering van een nieuwe klasse van geconjugeerde polymeren is bewerkstelligd en de optische eigenschappen suggereren dat zij veelbelovende materialen kunnen zijn met interessante toepassingen. Geconjugeerde polymeren staan afgelopen 30 jaar onder grote belangstelling binnen het academisch en industrieel wetenschappelijk onderzoek, omdat zij behoren tot een speciale klasse van kunststoffen die zich als halfgeleiders gedragen. Deze eigenschap heeft ertoe bijgedragen dat zij nu toegepast worden in de electronica (LEDs, transistoren) en ook tal van andere (mogelijke) toepassingen hebben (fotovoltaïsche cellen, batterijen, antistatische coatings, biosensoren).

Figuur 8-4. De katalytische dimerisatie van phenylacetyleen.



Figuur 8-5. De toepassing van de katalytische lineaire dimerisatie van phenylacetyleen in de synthese van nieuwe geconjugeerde polymeren.

